

FLUORORUBBER SEALING MATERIAL

Publication number: JP2002310302

Publication date: 2002-10-23

Inventor: HASHIMOTO YOSHIRO; YAMADA HITOSHI; KUSAWA
NAOYA; NAKANO MITSUYUKI; MORIMOTO KAZUKI;
OGURA HITOSHI

Applicant: NICHIAS CORP

Classification:

- international: *F16J15/10; C08F290/12; F16J15/10; C08F290/00;*
(IPC1-7): F16J15/10; C08F290/12

- European:

Application number: JP20010114216 20010412

Priority number(s): JP20010114216 20010412

Report a data error here

Abstract of JP2002310302

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a sealing material having superior sealing performance and less releasing gas from itself. **SOLUTION:** The fluororubber sealing material used for a seal portion of a semiconductor carrying system, a vacuum container or a semiconductor manufacturing device comprises a fluororubber copolymer containing tetrafluoroethylene and propylene as polymerizing components and having unsaturated groups, the fluororubber copolymer being crosslinked with peroxide.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

XP-002411791

(C) WPI / Thomson

AN - 2003-282109 [28]

AP - JP20010114216 20010412

PR - JP20010114216 20010412

TI - Fluororubber sealant for vacuum vessel, semiconductor fabrication machines and wafer conveyors, contains fluororubber copolymer containing tetrafluoro ethylene and propylene, crosslinked with peroxide

IW - SEAL VACUUM VESSEL SEMICONDUCTOR FABRICATE MACHINE WAFER CONVEYOR CONTAIN COPOLYMER ETHYLENE PROPYLENE CROSSLINK PEROXIDE

IN - HASHIMOTO Y; KUSAWA N; MORIMOTO K; NAKANO M; OGURA H; YAMADA H

PA - (NIAS) NICHIAS CORP

PN - JP2002310302 A 20021023 DW200328

PD - 2002-10-23

IC - F16J15/10; C08F290/12

DC - A12 A14 A88 L03

- Q65

- U11

AB - NOVELTY :

A fluororubber sealant contains peroxide crosslinked fluororubber copolymer. The fluororubber copolymer contains tetrafluoroethylene and propylene as polymerization component, and has an unsaturated group.

- DETAILED DESCRIPTION :

INDEPENDENT CLAIMS are included for the following:

- (1) Wafer conveyor having above sealant;
- (2) Vacuum vessel having above sealant; and
- (3) Semiconductor fabrication machines and equipment having above sealant.

- USE :

For wafer conveyors, vacuum vessels and semiconductor fabrication machines (all claimed).

- ADVANTAGE :

The fluororubber sealant has reduced amount of gas discharge, and excellent sealing performance.

- ORGANIC CHEMISTRY :

Preferred Compounds: At least one portion of the crosslinking point is formed with compound(s) chosen from triaryl (iso)cyanurate, trimeta-allyl isocyanurate, (meth)acrylic ester having unsaturated groups, phthalic ester having unsaturated groups, quinone dioxime, polybutadiene and their derivatives. The peroxide is dialkyl peroxide. Preferred Properties: The Mooney viscosity (ML 1+10) of the fluororubber copolymer at 100[deg]C is 90 or more. The amount of gas discharged when the sealant is held at 100[deg]C for 30 minutes is 0.5 ppm or less. The volume change of the sealant when immersed in acetone at 25+-2[deg]C for 70 hours is 250% or less. The sealant is compounded with a metal plate.

- EXAMPLE :

Aflas150L fluororubber copolymer containing tetrafluoro ethylene and propylene in the molar ratio of 55/45, and having an unsaturated group, fluorine content of 57% and ML 1+10 value of 35 at 100[deg]C, was taken as raw material. The copolymer (in weight parts) (100) was mixed with magnesium hydroxide (5), triallyl isocyanurate (2), peroxide (2) and MT-carbon (20). Primary and secondary cross-linking were carried out at 180[deg]C for 10 minutes, and 180[deg]C for 4 hours, respectively to form a fluororubber sealant. The sealant was immersed in acetone at 25+-2[deg]C for 70 hours for evaluating change in the volume according to JIS K6258, and the acetone swelling degree was found to be 146%. The amount of gas discharged when the sealant was maintained at 100[deg]C for 30 minutes was evaluated by GC-MS. The amount of acetone, toluene, ethyl hexane, xylene and benzaldehyde generated were found to be 300 ppb, 2 ppb, 4 ppb, 3 ppb and 0 ppb, respectively.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-310302

(P2002-310302A)

(43) 公開日 平成14年10月23日 (2002. 10. 23)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

データベース (参考)

F 1 6 J 15/10

F 1 6 J 15/10

C 3 J 0 4 0

C 0 8 F 290/12

C 0 8 F 290/12

4 J 0 2 7

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2001-114216(P2001-114216)

(22) 出願日 平成13年 4 月12日 (2001. 4. 12)

(71) 出願人 000110804

ニチアス株式会社

東京都港区芝大門1丁目1番26号

(72) 発明者 橋本 欣郎

静岡県浜松市新都:日1-8-1

(72) 発明者 山田 均

静岡県浜松市新都:日1-8-1

(72) 発明者 九澤 直也

静岡県浜松市新都:日1-8-1

(74) 代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フッ素ゴムシール材

(57) 【要約】

【課題】 シール性能に優れるとともに、自身からのガスの放出が少ないシール材料を提供する。

【解決手段】 半導体搬送装置、真空容器または半導体製造装置のシール部位に使用されるシール材であって、テトラフルオロエチレンとプロピレンとを重合成分として含む、不飽和基を有するフッ素ゴム共重合体を、過酸化物架橋して成ることを特徴とするフッ素ゴムシール材。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 半導体搬送装置、真空容器または半導体製造装置のシール部位に使用されるシール材であって、テトラフルオロエチレンとプロピレンとを重合成分として含む、不飽和基を有するフッ素ゴム共重合体を、過酸化物架橋して成ることを特徴とするフッ素ゴムシール材。

【請求項2】 トリアリルイソシアヌレート、トリメタアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート、不飽和基を複数個有する(メタ)アクリル酸エステル、複数個の不飽和基を有するフタル酸エステル、キノンジオキシム、及びポリブタジエン、並びにそれらの誘導体から成る群より選択される一つ以上の化合物によって、架橋点の少なくとも一部が形成されていることを特徴とする、請求項1記載のフッ素ゴムシール材。

【請求項3】 過酸化物がジアルキルパーオキサイドである、請求項1または2記載のフッ素ゴムシール材。

【請求項4】 フッ素ゴム共重合体のムーニー粘度ML1+10(100℃)が、90以上であることを特徴とする、請求項1～3の何れか一項に記載のフッ素ゴムシール材。

【請求項5】 100℃の温度に30分間保持した際の放出ガス量が、0.5ppm以下であることを特徴とする請求項1～4の何れか一項に記載のフッ素ゴムシール材。

【請求項6】 25±2℃のアセトン中に70時間浸漬後の体積変化率が、250%以下であることを特徴とする、請求項1～5の何れか一項に記載のフッ素ゴムシール材。

【請求項7】 金属板と複合された構造であることを特徴とする、請求項1～6の何れか一項に記載のフッ素ゴムシール材。

【請求項8】 請求項1～7の何れか一項に記載のフッ素ゴムシール材を備えることを特徴とするウェハー搬送容器。

【請求項9】 請求項1～7の何れか一項に記載のフッ素ゴムシール材を備えることを特徴とする真空容器。

【請求項10】 請求項1～7の何れか一項に記載のフッ素ゴムシール材を備えることを特徴とする半導体製造装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、フッ素ゴムから成るシール材、特に、自身からの放出ガス量が少なく、半導体搬送装置や半導体製造装置等に好適なシール材に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、半導体の清浄度に対する要求が高まり、半導体製造装置及び搬送装置に対してもより高い清浄度が求められるようになった。例えば、ウェハー等の半導体を搬送する場合、搬送装置自体から揮発成分が放出され、半導体を汚染するおそれがある。搬送装置の

シールには一般にゴムが用いられるが、これはしばしばオリゴマー、モノマー等の低分子量成分を含んでおり、それらが揮発成分として放出されて半導体を汚染するおそれがある。

【0003】また、クリーンルームの高性能化に伴い、大型投資が必要となって来っており、出来るだけ小さな装置でクリーン化を図る試みが成されている。そのため、半導体製造装置の小型化が、近年重要視されている。従来の大型半導体工場(メガファブ)は莫大な設備投資を必要とする上、携帯電話等の家電用半導体の製造効率改善が図り難いと言う問題点を有する。こうした点を克服すべく、現在、高効率次世代半導体製造システム ミニファブの開発も推進されている。ミニファブにはまた、多品種少量生産に適すると言う利点がある。但し、ミニファブは従来の半導体製造工程に比べて小規模故、装置からの揮発成分の放出が無視できなくなるおそれがある。

【0004】上記のように、半導体搬送装置や半導体製造装置用シール材として、低放出ガス量のゴム材料が求められている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記の状況に鑑みてなされたものであり、シール性能に優れるとともに、自身からのガスの放出が少ないフッ素ゴムシール材料を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】我々は上記課題を解決すべく検討を重ねたところ、テトラフルオロエチレンとプロピレンとを重合成分として含む、不飽和基を有する特定のフッ素ゴム共重合体を過酸化物で架橋することにより、放出ガス量が著しく低減され、半導体搬送装置や半導体製造装置での使用に適するシール材料が得られることを見出した。

【0007】すなわち本発明は、半導体搬送装置、真空容器または半導体製造装置のシール部位に使用されるシール材であって、テトラフルオロエチレンとプロピレンとを重合成分として含む、不飽和基を有するフッ素ゴム共重合体を、過酸化物架橋して成ることを特徴とするフッ素ゴムシール材である。

【0008】本発明はまた、上記フッ素ゴムシール材を備える、ウェハー搬送容器、真空容器及び半導体製造装置を包含する。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明に関して詳細に説明する。

【0010】本発明のフッ素ゴムシール材(以下、単に「シール材」ともいう)は、そのベースポリマーとして、テトラフルオロエチレンとプロピレンとを重合成分として含有し、不飽和基を有するフッ素ゴム共重合体を用いることを第1の要件とする。特に好ましくは、不飽和

基を有するテトラフロロエチレン／プロピレン共重合体である。このテトラフロロエチレン及びプロピレンと共重合可能な成分としては、フッ化ビニリデン；エチレン、ブテン、イソブチレン、スチレン、 α -メチルスチレン等のオレフィン化合物；フルオロビニルエーテル； $\text{CF}_2=\text{C}_2\text{F}_2=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}(\text{CF}_2)_n-\text{O}-\text{CF}=\text{CF}_2$ 等のジビニルモノマー等の一般的なフッ素ゴムの重合成分を挙げることができる。尚、以降の説明において、テトラフロロエチレン及びプロピレンを重合成分として含有し、不飽和基を有するフッ素ゴム共重合体、並びに特に好ましい形態である不飽和基を有するテトラフロロエチレン／プロピレン共重合体を含めて、便宜的に「不飽和基を有するテトラフロロエチレン／プロピレン共重合体」という。

【0011】後記する実施例でも示すように、汎用のフッ化ビニリデン系フッ素ゴムを用いても、本発明が目的とする低放出ガス量のシール材を得ることは出来ない。また、不飽和基を持たないテトラフロロエチレン／プロピレン共重合体では、架橋が著しく困難である。一方、不飽和基を有するテトラフロロエチレン／プロピレン共重合体からは、通常の過酸化物架橋法によって各種形状のシール材を製造することができる。しかもそうして得られたシール材は、放出ガス量が少なく、半導体搬送装置や半導体製造装置等の用途に好適である。これは全く予期されなかったことである。

【0012】不飽和基を有するテトラフロロエチレン／プロピレン共重合体自体は公知であり、市場からも例えば旭硝子（株）、JSR（株）製のアフラス#150L、アフラス#150E、アフラス#150P、アフラス#100S、アフラス#100H等を入手できるが、これらに限定されない。その重合比・分子量等に特に制限はなく、種々の公知のものを使用することができるが、不飽和基を有するテトラフロロエチレンと、プロピレンとの共重合比は、45/55～65/35（モル比）、特に50/50～60/40（モル比）であることが好ましい。また、不飽和基を有するテトラフロロエチレン／プロピレン共重合体は高分子量であるほどガス放出量が少なくなることから好ましく、ムーニー粘度：ML1+10(100℃)で70以上であることが好ましく、より好ましくは90以上、特に好ましくは100以上である。

【0013】尚、上記したアフラス各品種は、部分的な脱HFによって不飽和基が付されているが、ジエンモノマー等の第三成分の共重合によって不飽和基が付された共重合体を使用することも可能である。他に、フッ化ビニリデン・ヨウ化物モノマー・臭化物モノマー等の第三成分が共重合されていても良い。

【0014】また、本発明においては、複数種の不飽和基を有するテトラフロロエチレン／プロピレン共重合体を併用することもできる。

【0015】本発明の第二の要件は、上記不飽和基を有

するテトラフロロエチレン／プロピレン共重合体が過酸化物で架橋されていることである。汎用のポリオール架橋・ポリアミン架橋を行ったのでは、不飽和基を有するテトラフロロエチレン／プロピレン共重合体を用いても放出ガス量は低減し難い。一方、本発明に従い過酸化物で架橋した当該共重合体は、極めて低い放出ガス量を示す。

【0016】過酸化物の種類に特に制限はなく、種々の公知の過酸化物を使用することができる。例えばメチルエチルケトンペルオキシド、シクロヘキサノンペルオキシド、3,3,5-トリメチルシクロヘキサノンペルオキシド、メチルシクロヘキサノンペルオキシド、メチルアセトアセテートペルオキシド、アセチルアセトンペルオキシド等のケトンパーオキシド；1,1-ビス(4-ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサノン、n-ブチル-4,4-ビス(4-ブチルペルオキシ)バレレート、1,1-ビス(4-ブチルペルオキシ)シクロヘキサノン、2,2-ビス(4-ブチルペルオキシ)オクタン、2,2-ビス(4-ブチルペルオキシ)ブタン等のパーオキシケタール；2,5-ジメチルヘキサノ-2,5-ジヒドロペルオキシド、4-ブチルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、ジ-プロピルベンゼンヒドロペルオキシド、p-メンタンヒドロペルオキシド、1,1,3,3-テトラメチルブチルヒドロペルオキシド等のヒドロパーオキシド；ベンゾイルペルオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、アセチルペルオキシド、i-ブチルペルオキシド、オクタノイルペルオキシド、デカノイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、3,5,5-トリメチルヘキサノールペルオキシド、琥珀酸ペルオキシド、m-トルオイルペルオキシド等のジアシルパーオキシド；ジ-プロピルペルオキシジカーボネート、ジ2-エチルヘキシルペルオキシジカーボネート、ジn-プロピルペルオキシジカーボネート、ビス(4-4-ブチルシクロヘキシル)ペルオキシジカーボネート、ジミリスチルペルオキシジカーボネート、ジ2-エトキシエチルペルオキシジカーボネート、ジメトキシイソプロピルペルオキシジカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチル)ペルオキシジカーボネート、ジアリルペルオキシジカーボネート等のパーオキシジカーボネート；4-ブチルペルオキシアセテート、4-ブチルペルオキシイソブチレート、4-ブチルペルオキシヒバレート、4-ブチルペルオキシネオデカネート、クミルペルオキシネオデカネート、4-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、4-ブチルペルオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエート、4-ブチルペルオキシラウレート、4-ブチルペルオキシベンゾエート、ジ4-ブチルペルオキシイソフタレート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルペルオキシ)ヘキサノ-4,4-ビス(4-ブチルペルオキシ)マレイン酸、4-ブチルペルオキシイソプロピルカーボネート、クミルペルオキシオクトエート、4-ヘキシルペルオキシネオデカネート、4-ヘキシルペルオキシヒバレート、4-ブチルペルオキシ

ネオヘキサノエート、*t*-ヘキシルペルオキシネオヘキサノエート、クミルペルオキシヘキサノエート等のパーオキシエステル；さらにはアセチルシクロヘキシルスルホニルペルオキシド、*t*-ブチルペルオキシアリルカーボネート等が挙げられるが、これらに限定されない。複数種の過酸化物を併用しても良い。

【0017】中でも、過酸化物としてジアルキルパーオキサイド、例えばジ-*t*-ブチルペルオキシド、*t*-ブチルクミルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、 α, α' -ビス(*t*-ブチルペルオキシ-*m*-イソプロピル)ベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3等を使用することが好ましい。これらジアルキルパーオキサイドを用いることによって、特に放出ガス量が少ないシール材を慣用の架橋条件下で製造することができる。これら過酸化物の使用量に特に制限はなく、目的とする硬度・強度・使用する過酸化物及び架橋条件に応じ、任意に設定することができる。例えば不飽和基を有するテトラフロロエチレン／プロピレン共重合体100重量部に対して0.01～10重量部、特に0.1～5重量部程度配合しても良い。当業者であれば、過酸化物の種類に応じて適当な配合量を選定することは容易であろう。

【0018】上記過酸化物によって不飽和基を有するテトラフロロエチレン／プロピレン共重合体を架橋する場合、架橋助剤を併用するのが好ましい。このことによって架橋効率を高め、得られるシール材の放出ガスをより少量にすることができる。架橋助剤に特に制限はなく、種々の慣用のものを使用することができる。例えばトリアリルイソシアヌレート、トリメタアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート；不飽和基を複数個有する(メタ)アクリル酸エステル、例えばトリメチロールプロパントリメタクリレート、メタクリル酸アリル、ジメタクリル酸エチレングリコール、ジメタクリル酸1,3-ブチレングリコール；複数個の不飽和基を有するフタル酸エステル、例えばジアリルフタレート、ジアリルイソフタレート；ジアリルホスフェート、トリアリルホスフェート；キノンジオキシム；並びに、ポリブタジエン等が挙げられるが、これらに限定されない。これら架橋助剤は、アルキル基、アミノ基、カルボキシル基、エボキシ基、ハロゲン原子等で置換されていても良い。

【0019】尚、ポリブタジエンは、不飽和基を有するテトラフロロエチレン／プロピレン共重合体との相溶性を調整する目的から、種々の末端基等の官能基を有することが好ましい。また、二重結合の一部が水素化されていても良い。更に、その1,4-結合/1,2-結合の比率、シス/トランス比等にも特に制限はない。但し、分子量は高いことが好ましく、約500以上のもの、特に分子量約1000以上のものを使用する。

【0020】上記架橋助剤は、複数種を併用することもできる。また、架橋助剤の配合量に特に制限はなく、架

橋助剤及び過酸化物の種類、目的とする物性に応じ、種々に設定することができる。例えば、不飽和基を有するテトラフロロエチレン／プロピレン共重合体100重量部に対し、架橋助剤を0.01～10重量部、特に0.1～5重量部使用するのが好ましい。これら架橋助剤は、過酸化物ラジカルと反応し、架橋効率を高める。本発明はまた、これら架橋助剤によって架橋点の少なくとも一部が形成されたシール材をも包含する。

【0021】架橋助剤とは別に、酸化マグネシウム(MgO) 水酸化カルシウム(Ca(OH)₂)、酸化カルシウム(CaO) 酸化鉛(PbO) ステアリン酸ナトリウム ステアリン酸カリウム ステアリン酸マグネシウム等の受酸剤を併用しても良い。特に好ましくは、酸化マグネシウム、水酸化カルシウム等の無機物を使用する。これら受酸剤を例えば0.1～20重量部、特に0.2～5重量部配合することによって、放出ガスを増加させることなく架橋成形性、あるいは混練加工性、押出加工性等を改善することができる。

【0022】本発明のシール材には、上記の他に、カーボンブラック、黒鉛、シリカ、補強繊維、加工助剤、軟化剤、カップリング剤等の種々の公知の配合物を配合することも出来る。好ましくは、炭化水素等の残分が少ないカーボンブラックのみを使用する。このことによって、放出ガスを増加させることなくゴム強度等を改善することができる。特に、MT, FT, SRF等のカーボンブラックを、不飽和基を有するテトラフロロエチレン／プロピレン共重合体100重量部に対して5～50重量部配合すると、シール材の強度をさらに優れたものとする事が出来る。また、所望により高硬度のシール材とすることも可能である。

【0023】本発明において、シール材に成形する方法は任意である。例えば、上記成分からなるブロック状のフッ素ゴムを金型に入れて加熱成形しても良く、圧縮成形・押出成型等で予備成形してから架橋させても良い。射出成形を行うこともできる。成形物の形状にも制限はなく、Oリング、角リング、U字型・V字型等の種々の形状のシール材へと成形することが可能である。金属や樹脂との複合材、例えば金属／ゴム積層体であっても良い。本発明のシール材は、これら各種形状のもの、特に金属板と上記フッ素ゴムとが複合された構造のシール材をも包含する。当該金属／フッ素ゴム積層体はさらに、エンボス加工等が施されていても良い。

【0024】架橋方法にも特に制限はなく、当業者であれば意図する物性及び架橋(助)剤の種類等に応じて任意に決定することが出来る。例えば約100～300℃、特に約120～200℃の温度で0.1分間～100時間、特に1～30分間プレス等で加熱することによって架橋物を得ることが出来る。プレス架橋の後、例えば約100～300℃で1～100時間、特に約150～250℃で1～50時間、熱空気架橋等の手法による二次

架橋を行っても良い。尚、架橋密度も適宜決定することができる。

【0025】上記の如く得られる本発明のシール材は、 $25 \pm 2^\circ\text{C}$ のアセトン中に70時間浸漬させた後でも、膨潤によるその体積変化率が300%以下である。本発明の主たる用途である半導体半装置や半導体製造装置等への用途を考慮すると、体積変化率は250%以下、特に200%以下が好ましく、組成や成形条件、架橋条件等を適宜調整する。

【0026】また、本発明のシール材は揮発成分を殆ど含有していない。それ故、例えば 100°C の温度に30分間保持された際の放出ガス量が0.5ppm以下、特に0.3ppm、時には0.1ppm以下と、極めて低い値となる。従って、本発明のシール材は真空容器、ウエハーキャリアのような半導体搬送装置、あるいはミニファブのような各種半導体製造装置用のシール材として最適である。本発明のシール材はまた、耐熱性、耐薬品性等にも優れる故、薬剤の搬送、高温等の過酷な条件で使用されるシール材としても優れている。本発明はまた、これら各種用途のシール材を包含する。本発明はさらに、上記シール材を装着して成るウエハー搬送容器、真空容器、及び半導体製造装置をも包含する。

【0027】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0028】〔実施例1～6、比較例1～3〕各種原料ゴムに、二軸ロールによって各種配合剤を練り込み、金型内に挟んで熱プレスで $100 \times 100 \times 2\text{mm}$ のシートへと成形した。これをギアオープン中で二次架橋してサンプルを作製し、下記に示す放出ガスの定性試験及び定量試験、及び浸漬試験に供した。用いた原料ゴムの性状を、以下に示す。

【0029】・アフラス#150L：不飽和基を有するテトラフロロエチレン／プロピレン共重合体(比55/45)、フッ素含有量57%、ML1+10(100°C):35

・アフラス#150E：不飽和基を有するテトラフロロ

エチレン／プロピレン共重合体(比55/45)、フッ素含有量57%、ML1+10(100°C):60

・アフラス#150P：不飽和基を有するテトラフロロエチレン／プロピレン共重合体(比55/45)、フッ素含有量57%、ML1+10(100°C):95

・アフラス#100S：不飽和基を有するテトラフロロエチレン／プロピレン共重合体(比55/45)、フッ素含有量57%、ML1+10(100°C):160

・アフラス#100H：不飽和基を有するテトラフロロエチレン／プロピレン共重合体(比55/45)、フッ素含有量57%、ML1+10(100°C):110

・アフラス#150C：テトラフロロエチレン／プロピレン共重合体(比55/45)、不飽和基を殆ど有さない、フッ素含有量57%、ML1+10(100°C):100

・アフラス200：不飽和基を有するテトラフロロエチレン／プロピレン／フッ化ビニリデン共重合体、過酸化物架橋の他にポリオール架橋も可、ML1+10(100°C):90

・ダイエル4070：ダイキン工業(株)製のフッ化ビニリデン／ヘキサフロロプロピレン／テトラフロロエチレン三元系過酸化物架橋ゴム(汎用FKM)、架橋剤カーボンブラック等が練り込まれたマスターバッチ

【0030】他の配合剤の種類、配合及び架橋条件は、表1に示す通りである。

【0031】放出ガスの定性及び定量は、パージ&トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法にて行った。加熱条件は $100^\circ\text{C} \times 30$ 分間とし、パージガスとしてはHeを使用した。定量時の標準物質としては、n-デカンを使用した。

【0032】浸漬試験として、JIS K6258(加硫ゴムの浸漬試験方法)に従う全面浸漬試験を行った。浸漬液としてはアセトンを用い、浸漬温度を $25 \pm 2^\circ\text{C}$ 、浸漬時間を70時間とした。

【0033】各試験の結果を表1に示す。

【0034】

【表1】

表 1 各サンプルの配合と試験結果

| 実施例* | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 比1 | 6 | 比2:比3 |
|-------------|--------|-----|-----|--------|--------|--------|--------|--------|
| フッ素15.0% | 100 | - | - | - | - | - | - | - |
| フッ素15.0% | - | 100 | - | - | - | - | - | - |
| フッ素15.0% | - | - | 100 | - | - | - | - | - |
| フッ素10.0% | - | - | - | 100 | - | - | - | - |
| フッ素10.0% | - | - | - | - | 100 | - | - | - |
| フッ素15.0% | - | - | - | - | - | 100 | - | - |
| フッ素2.0% | - | - | - | - | - | - | 100 | 100 |
| 合計40% | - | - | - | - | - | - | - | 100 |
| 酸化剤 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| トリアルキルシリレート | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| 過酸化化合物 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| メチル 2.0% | - | - | - | - | - | - | - | 3 |
| メチル 3.0% | - | - | - | - | - | - | - | 4 |
| ML-カーボン | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| 架橋温度(°C) | 180 | 180 | 180 | 180 | 180 | 180 | 180 | 200 |
| 架橋時間(min) | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 15 |
| 二次架橋温度(°C) | 180 | 180 | 180 | 180 | 180 | 架橋 | 180 | 200 |
| 二次架橋時間(h) | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 不可 | 4 | 20 |
| 備考 | 低ムニ-7A | - | - | 高ムニ-7A | 高ムニ-7A | 高ムニ-7A | 高ムニ-7A | 高ムニ-7A |
| アセトン | 300 | 280 | 200 | 100 | 100 | - | 550 | 3000 |
| トルエン | 2 | 2 | 1 | 1 | 0 | - | 5 | 50 |
| エチルベンゼン | 4 | 2 | 2 | 2 | 3 | - | 5 | 15 |
| キシレン | 3 | 3 | 1 | 2 | 1 | - | 5 | 7 |
| 放出ガス | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | - | 0 | 7 |
| ガソリン | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | - | 0 | 3 |
| スズ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | - | 0 | 6 |
| 最 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | - | 1 | 1 |
| (C) | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | - | 0 | 0 |
| p | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | - | 6 | 13 |
| p | 2 | 2 | 2 | 1 | 1 | - | 2 | 2 |
| b | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | - | 0 | 0 |
| ジブチル | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | - | 0 | 8 |
| ビニル化合物 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | - | 0 | 0 |
| アセトン | 146 | 135 | 152 | 137 | 145 | - | 232 | 298 |

* 比は比較例を示す
 ① ML1+10(100°C): 3.5 ② ML1+10(100°C): 6.0 ③ ML1+10(100°C): 9.5
 ④ ML1+10(100°C): 11.0 ⑤ ML1+10(100°C): 1.0 ⑥ ML1+10(100°C): 1.0 ⑦ 二重結合率と無し
 ⑧ 過酸化化合物架橋剤、カーボンブラック入りマスターバッチ
 ⑨ ジクミルベルオキシド ⑩ ポリオール架橋剤
 ⑪ キーワマックスC150 ⑫ ポリオール架橋促進剤
 * 単位: 重量部 ※ 25°Cのアセトン中に72h浸漬後の体積変化率, 単位: %

【0035】表1に示すように、本発明に従い、不飽和基を有するテトラフルオロエチレン/プロピレン共重合体を過酸化化合物架橋して得られたサンプルは、何れも放出ガス量の値が小さくなっている。一方、汎用のフッ化ビニリデン系フッ素ゴムを用いたサンプル(比較例3)、ポリオールで架橋したサンプル(比較例2)では、放出ガス量が多くなっている。また、テトラフルオロエチレン/プロピレン共重合体を用いても、当該共重合体が不飽和基を殆ど有さない場合、過酸化化合物を配合しても架橋成形が不可能であった(比較例1)。

【0036】不飽和基を有するテトラフルオロエチレン/プロピレン共重合体を過酸化化合物架橋した、本発明に従うサンプルの内でも、高ムニ-7Aを原料とする実施例4で放出ガス量の値が特に小さくなっている。一方、不飽和基を有するテトラフルオロエチレン/プロピレンに、フッ化ビニリデンを共重合させたゴムを原料とするサンプルでは、放出ガス量がやや大きくなっている(実施例6)。

【0037】[実施例7~10、比較例4~5]表2記載の配合にて上記と同様の操作を行ってサンプルを作製し、同様の試験を行った。表2中、フローレルFLS2650は、住友3M(株)製のフッ化ビニリデン/ヘキサフルオロプロピレン/テトラフルオロエチレン三元系過酸化化合物架橋ゴムであり、フッ素含有量は70%、ML1+10(121°C)は50である。また、ポリブタジエンとして日本曹達(株)製B-3000(数平均分子量3,000±400 1,2-結合>90%)を使用した。

【0038】また、各シートから内径40mm、外径47mmの試験片を打ち抜き、これを円筒形真空容器(耐圧硝子工業(株)製のTVS-1型、容量200ml)のシール材として使用し、ポンプで真空吸引して容器内の圧力が0.1torrに達するまでの時間を測定した。各試験の結果を表2に示す。

【0039】

【表2】

表 2 各サンプルの配合と試験結果

| 実施例* | 7 | 比4 | 8 | 9 | 10 | 比5 |
|--------------------------|-----|-----------|-----|-----|------------|-----------|
| アラス#100H ^① | 100 | - | 100 | 100 | - | - |
| アラス200 ^② | - | - | - | - | 100 | - |
| 70-MLLS2650 ^③ | - | 100 | - | - | - | 100 |
| 配:酸化カルボナ ^④ | - | - | - | 5 | 5 | 5 |
| トリアリルイソシアレート | 2 | 2 | - | - | - | - |
| 合:TMP ^⑤ | - | - | 2 | - | - | - |
| ポリブタジエン ^⑥ | - | - | - | 10 | 10 | 10 |
| 過酸化物 2 ^⑦ | 2 | 2 | 2 | - | - | - |
| 過酸化物 3 ^⑧ | - | - | - | 3 | 3 | 3 |
| プライ架橋温度(°C) | 170 | 170 | 170 | 160 | 160 | 160 |
| プライ架橋時間(min) | 15 | 15 | 10 | 20 | 20 | 20 |
| 二次架橋温度(°C) | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 |
| 二次架橋時間(h) | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| 備考 | - | 汎用 FKM | - | - | 三元 共重合体 | 汎用 FKM |
| 放:アセトン | 100 | 800 | 120 | 200 | 600 | 1300 |
| 出:トルエン | 0 | 5 | 0 | 0 | 0 | 7 |
| ガ:エチルベンゼン | 0 | 3 | 0 | 0 | 3 | 3 |
| ス:キシレン | 0 | 4 | 0 | 0 | 3 | 3 |
| (ヘ)ベンズアルデヒド | 0 | 9 | 0 | 0 | 1 | 7 |
| p:アセトフェノン | 0 | 5 | 0 | 0 | 4 | 4 |
| p:ナフタレン | 0 | 5 | 0 | 0 | 2 | 8 |
| b:エーテル類 | 0 | 2 | 0 | 0 | 0 | 1 |
| (フェ)フェノール類 | 0 | 2 | 0 | 0 | 0 | 3 |
| 0.1torr到達時間* | 1 | 11 | 3 | 2 | 8 | 17 |
| アセトン膨潤度* | 179 | 153 | 191 | 147 | 256 | 138 |

*「比」は比較例を示す ⑤ ML1+10(100°C):110 ⑥ ML1+10(100°C):80

⑦ キョーワマグC150 ⑧ 三元系高フッ素FKM、ML1+10(121°C):50

⑨ トリメチロ-ルプロバントリメタクリレート ⑩ 分子量約3,000

⑪ 2,5-ジメチル-2,5-ジ(4-ブチルペルオキシ)ヘキサン

⑫ α,α'-ビメ(4-ブチルペルオキシ-α-イソプロピル)ベンゼン

* 単位:重量部 ④ 単位:min

※ 25°Cのアセトン中に72h浸漬後の体積変化率,単位:%

【0040】表2に示すように、本発明に従い、不飽和基を有するテトラフルオロエチレン/プロピレン共重合体を過酸化物架橋して得られるサンプルの放出ガス量が少ないことが明らかである。特に、不飽和基を有するテトラフルオロエチレン/プロピレン二元共重合体を原料とするサンプルは、極めて小さい放出ガス量値を示した(実施例7~9)。また、本発明に従い、不飽和基を有するテトラフルオロエチレン/プロピレン共重合体を過酸化物架橋して得られるサンプルをシール材として装着した真空容器では、容器内の圧力を短時間で0.1torr以下へと減圧できた(実施例7~10、特に実施例7~9)。このように、本発明に従うシール材が、放出ガス量が少ない故に真空容器、半導体関係等の用途に適していること、またシール性に優れることが明らかである。

【0041】【実施例11】400×320×0.25mmのアルミニウム板の片面を、#100の紙ヤスリで研磨した後、水洗、乾燥した。研磨面にメタロックS-7(東洋化学研究所製の金属-フッ素ゴム間用加硫接着剤)をスプレー塗布し、30分間風乾した後、300mm角に裁断した。

【0042】一方、アラス#100H(不飽和基を有するテトラフルオロエチレン/プロピレン共重合体)100重量部に、MT-カーボン15重量部、トリアリルイソシアヌレート3重量部、ジクミルペルオキシド2.5重量部を、ゴム練りロールを用いて練り込みゴム組成物を調製した。

【0043】そして、このゴム組成物を、上記アルミニウム板のメタロック塗膜上に載せて320mm角の金型に入れ、160°Cで20分間プレス架橋した。次いで、得られた積層体をオープン中、230°Cで1時間二次架橋した。二次架橋後の積層体について放出ガスを測定したところ、アセトン200ppb、メチルエチルケトン100ppbが検出されたのみであった。

【0044】

【発明の効果】上記のように、本発明によって、放出ガスの少ないシール材を得ることが出来た。ベースゴム及び架橋法の選択を誤ると放出ガス量が大きくなることに鑑み、本発明は特に半導体搬送装置、真空容器または半導体製造装置のシール部位に使用されるシール材として極めて有効である。

フロントページの続き

(72)発明者 中野 光行

静岡県浜松市新都田1-8-1

(72)発明者 森本 和樹

静岡県浜松市新都田1-8-1

(8) 002-310302 (P2002-310302A)

(72) 発明者 小倉 仁志
静岡県浜松市新都田 1-S-1

Fターム(参考) 3J040 FA07
4J027 AA08 BA17 BA19 BA24 BA27
BA29 CB04